

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 2 月 2 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 7 0 5 6 4  
Application Number:

[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 3 7 0 5 6 4 ]

出      願      人            石 原 産 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

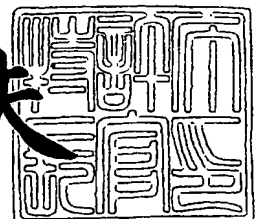
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年    1 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002057

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 17/00  
B09C 1/08

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株式会社 四日市事業所内

【氏名】 佐々木 謙一

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株式会社 四日市事業所内

【氏名】 桜井 薫

【特許出願人】

【識別番号】 000000354

【住所又は居所】 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 3 番 1 5 号

【氏名又は名称】 石原産業株式会社

【代表者】 溝井 正彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 056823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】 有機化合物分解材****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 金属と金属酸化物とを含むことを特徴とする有機化合物分解材

。

【請求項 2】 金属酸化物が酸化鉄及び／又は酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 記載の有機化合物分解材。

【請求項 3】 金属が鉄、アルミニウム、亜鉛、銅、マグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の有機化合物分解材。

【請求項 4】 金属が鉄であり金属酸化物が酸化鉄であることを特徴とする請求項 1 記載の有機化合物分解材。

【請求項 5】 酸化鉄が、マグネタイト、過還元マグネタイト、ペルトライドからなる群より選ば選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 2 または 4 記載の有機化合物分解材。

【請求項 6】 金属と金属酸化物との配合割合が重量比で 0.02 : 1 ~ 9 : 1 の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の有機化合物分解材。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、有害な有機化合物、特に高揮発性有機化合物を低コストで効率良く分解できる有機化合物分解材に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族類、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類等の高揮発性有機化合物は、工業的に広く用いられてきたが、近年その毒性が問題となり、使用や廃棄が厳しく規制される方向にある。しかし、それまでは管理が厳重に行われておらず、これらの有機化合物が環境中に投棄

されたり漏洩して、土壌や地下水を汚染し、更には大気中に放出され、深刻な社会問題を引き起こしている。

### 【0003】

土壌中の前記有機化合物を処理する方法として、土壌を抜気し気体成分を捕集した後、水素を還元剤に用い、白金やパラジウム等を触媒として、還元分解する方法が知られている（例えば非特許文献1参照。）。しかし、この方法では貴金属を触媒に用いるので高コストであった。また、汚染された土壌に直接還元剤や酸化剤を投入し、有機化合物を還元分解または酸化分解させる方法、所謂原位置浄化法は低コストであり、この方法に用いる還元剤、酸化剤としては、例えば、還元剤として金属鉄（例えば特許文献1参照。）やマグネタイトと金属鉄との複合化合物（例えば特許文献2参照。）、酸化剤として過マンガン酸カリウムや過酸化水素等（例えば特許文献3参照。）が用いられている。しかし、還元剤として用いる金属鉄及び前記の複合化合物は有機化合物の分解能力が十分ではなく、更には、金属鉄は地下水が赤く着色する赤水と呼ばれる現象を引き起こした。一方、過マンガン酸カリウム、過酸化水素等の酸化剤は酸化力が強過ぎ、土壌中の窒素化合物やミネラル類等も酸化してしまい、土壌の性質まで変えてしまうという問題があった。

### 【0004】

#### 【非特許文献1】

上甲 勲他著、「環境触媒ハンドブック」、初版、エヌ・ティー・エス社刊、2001年11月20日、P134-138

#### 【特許文献1】

特許第3079109号公報（第1～2頁）

#### 【特許文献2】

特開2002-317202号公報（第1頁）

#### 【特許文献3】

特開平7-75772号公報（第1頁）

### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上に述べた従来技術の問題点を克服し、低コストで、有機化合物の分解能力が高く、環境に影響を与え難い安定性に優れた有機化合物分解材を提供するものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これらの問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、金属と金属酸化物とを含む有機化合物分解材は、有機化合物の分解能力が著しく高くなることを見出し、本発明を完成した。

#### 【0007】

即ち、本発明は金属と金属酸化物とを含むことを特徴とする有機化合物分解材である。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は有機化合物分解材であって、金属と金属酸化物とを含むことを特徴とする。本発明で用いる金属及び金属酸化物は各々を単独で有機化合物に接触させても有機化合物の分解能力は高くないが、これらを混合して用いることにより、金属酸化物がある種の触媒的な働きをして、非常に優れた分解能力が発現すると推測される。このため、個々には反応活性の乏しい金属や金属酸化物でも、これらを混合して用いることにより有機化合物の分解能力が高く、また、分解反応が緩やかに進行するので、土壌の性質が変化し難いのではないかと考えられる。

#### 【0009】

本発明の有機化合物分解材に含まれる金属は、それ自体が還元剤として働くものであれば特に制限はなく、例えば鉄、アルミニウム、亜鉛、銅、マグネシウム等が挙げられる。これらは、単独で用いても良く、2種以上の金属を混合して用いたり、これらの合金を用いることもできる。

#### 【0010】

金属酸化物としては、鉄、チタン、アルミニウム、亜鉛、マンガン等の酸化物を用いることができ、これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いても、

それらの複合酸化物を用いても良い。ここで、金属酸化物とは通常、金属酸化物の他、金属水和酸化物、金属水酸化物をも包含するものである。金属酸化物として酸化鉄及び／又は酸化チタンを用いると、有機化合物の分解能力が高く好ましい。酸化鉄としては、一般式  $\text{FeO}_x$  ( $1 \leq x \leq 1.5$ ) で表される化合物であって、具体的には酸化第一鉄  $\text{FeO}$  ( $x=1$  の場合)、酸化第二鉄  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x=1.5$  の場合)、マグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $x=1.33$  の場合)、過還元マグネタイト  $\text{FeO}_x$  ( $1 < x < 1.33$ )、及びベルトライド  $\text{FeO}_x$  ( $1.33 < x < 1.5$ ) が挙げられ、なかでもマグネタイト、過還元マグネタイト及びベルトライドは、有機化合物の分解能力により一層優れているため、好ましい酸化鉄である。酸化鉄には、硫酸法酸化チタンの製造工程や鉄材の酸洗浄工程で発生する鉄成分を含む廃硫酸を、中和して得られたものを用いることもできる。また、酸化チタンとしては、一般式  $\text{TiO}_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ ) で表される化合物であって、具体的には一酸化チタン  $\text{TiO}$  ( $x=1$  の場合)、三酸化二チタン  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ( $x=1.5$  の場合)、二酸化チタン  $\text{TiO}_2$  ( $x=2$  の場合) 及び非化学量論組成のチタン酸化物 ( $1 < x < 1.5$  又は  $1.5 < x < 2$ ) が挙げられ、なかでも非化学量論組成のチタン酸化物は、有機化合物の分解能力により一層優れているため、好ましい酸化チタンである。

#### 【0011】

本発明の有機化合物分解材に含まれる金属及び金属酸化物は、各々微粉末状、粒状、小片状等、種々の形態のものを用いることができる。中でも微粉末状のものは、処理対象の有機化合物との接触面積が広がるため、好ましい形態である。

#### 【0012】

本発明の有機化合物分解材に含まれる金属は、金属酸化物を構成する金属元素と異種であっても同種であっても良く、中でも金属鉄と酸化鉄、金属鉄と酸化チタンを用いるのが、効果が高いので好ましく、金属鉄と酸化鉄を用いるのが更に好ましい。金属と金属酸化物との配合割合は、重量比で、 $0.02:1 \sim 9:1$  の範囲が好ましく、この範囲より金属が多くても少なくても所望の効果が得られ難い。特に、金属鉄と酸化鉄とを用いる場合、配合割合が前記範囲にあれば、金

属鉄が含まれているにもかかわらず、赤水の発生が抑制される。より好ましい範囲は、0.1 : 1 ~ 4 : 1 である。金属と金属酸化物とは単に混合するだけでも良いが、作業性を向上させるために、ベントナイト、タルク、クレー等の粘土鉱物をバインダーとして添加して粒状、ペレット状に成形しても良い。その他に、本発明の効果を高める目的で、活性炭、ゼオライト等の吸着材、亜硫酸ナトリウム等の還元剤を加えても良く、あるいは本発明の効果を損ねない範囲で過酸化水素水等の酸化剤を加えることもできる。

#### 【0013】

本発明の有機化合物分解材で分解することのできる有機化合物には特に制限は無く、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、パークロロエチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、キシレン、トルエン、アセトン等の芳香族類、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類等の高揮発性有機化合物が挙げられる。また、PCBやダイオキシン、残留農薬等の難分解性有機化合物の分解にも用いることもできる。

#### 【0014】

本発明の有機化合物分解材は、公知の方法により、地下水や土壌の浄化に用いることができる。地下水の浄化の場合、例えば、土壌中に本発明の分解材を含む層を形成し、地下水がこの層を透過する際に、地下水に含まれる有機化合物を分解する所謂透過障壁工法に適用できる。また、土壌の浄化の場合、土壌を抜気し、有害な揮発性化合物を含む気体成分を捕集した後、この分解材と接触させても良く、あるいは、原位置浄化方法に適用して、土壌中に投入することもできる。原位置浄化法は反応塔等の特別な施設を必要とせず、低コストで土壌を浄化できる。土壌に投入する方法には特に制限は無く、土壌を掘り起こし本発明の分解材と混合した後埋め戻す等、土壌の性状、地形等に応じて適宜選択できる。

#### 【0015】

##### 【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

#### 【0016】

## 実施例 1～3

金属鉄（平均粒子径が  $5.0 \mu\text{m}$  程度の電解金属鉄粉：特級試薬、関東化学製）と酸化鉄（平均粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  程度のペルトライド ( $\text{FeO}_{1.447}$ ) 粉末）とを重量比で 3 対 1、1 対 1、0.33 対 1 で混合し、本発明の有機化合物分解材（試料 A～C）を得た。それぞれを実施例 1～3 とする。

## 【0017】

## 比較例 1、2

実施例 1、2 で用いた金属鉄、鉄酸化物を各々比較例とした。（試料 D、E）

## 【0018】

## 評価方法

実施例 1～3、比較例 1、2 で得られた試量 A～E を、 $3 \text{ ppm}$  トリクロロエチレン水溶液に  $25 \text{ g}$  / リットルとなるように添加し、バイアル瓶に密栓し 24 時間振盪攪拌して処理した。処理してから 1 日、7 日経過後の水溶液に含まれるトリクロロエチレン濃度を、CG-MS ヘッドスペース法にて測定した。また、処理後の水溶液の色を、目視で判定した。

## 【0019】

評価結果を表 1 に示す。金属鉄及び鉄酸化物は各々単独で用いると有機化合物の分解能力は弱いにもかかわらず、これらを混合して得られた本発明の有機化合物分解材はトリクロロエチレンの分解能力が高く、また処理後も水溶液を着色しないことがわかった。

## 【0020】



【表 1】

	試料	トリクロエチレンの濃度 (ppm)		処理水の色
		1日後	7日後	
実施例 1	A	1.8	0.8	無色
実施例 2	B	1.5	0.0	〃
実施例 3	C	1.5	0.1	〃
比較例 1	D	3.0	3.0	赤く着色
比較例 2	E	2.6	3.0	無色

【0021】

## 【発明の効果】

本発明の有機化合物分解材は、有害な有機化合物の分解能力が優れ、二次的な環境汚染や土壌劣化が生じ難く、しかも金属と金属酸化物という低コスト材料を用いているため、土壌の浄化材として有用である。

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 低コストで、有機化合物の分解能力が高く、環境に影響を与え難い安定性に優れた有機化合物分解材を提供すること。

**【解決手段】** 有機化合物分解材として、鉄などの金属と酸化鉄、酸化チタンなどの金属酸化物とを含むものを用いる。

**【効果】** 本発明の有機化合物分解材は、有害な有機化合物、特に高揮発性有機化合物の分解能力が優れ、二次的な環境汚染や土壌劣化が生じ難く、しかも金属と金属酸化物という低コスト材料を用いているため、土壌の浄化材として有用である。

**【選択図】** なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-370564
受付番号	50201939598
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年12月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年12月20日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-370564

出願人履歴情報

識別番号

[000000354]

1. 変更年月日

1993年 6月21日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

氏 名

石原産業株式会社